

送付

## 明 細 書

## 超純水製造装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、超純水製造装置に関し、特に、溶存酸素などの不純物濃度が極めて低い超純水を得ることができる超純水製造装置に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、超純水製造装置として、前処理システム、一次純水システム、および二次純水システム(または「サブシステム」)を備えるものが知られている。このような超純水製造装置では、工業用水などの原水を、凝集沈殿装置などを備えた前処理システムで処理したのち、脱塩装置などを備えた一次純水システムで処理して一次純水を得、さらに、二次純水システムでこの一次純水から微量の不純物を除去して、比抵抗が15~18MQ・cm程度の超純水を製造する。

[0003] このようにして製造された超純水は、半導体製品の洗浄などに使用されるが、超純水に有機物や金属などの不純物が含まれていると、パターン欠陥などの半導体製品の不良を招く恐れがある。このため、超純水を製造する際、これらの不純物は極力、除去することが求められる。特に、近年の半導体製品の高集積化に伴って、超純水の水質に対する要求は厳しくなっており、超純水の有機物(TOC)濃度は1 $\mu$ g/L未満、金属濃度1ng/L未満であることが求められている。

[0004] また、超純水に溶存酸素が含まれていると、半導体製品の酸化皮膜の厚さをコントロールしにくくなることから、超純水の溶存酸素濃度についても、極力、低減することが求められている。具体的には、近年では超純水の溶存酸素濃度を5 $\mu$ g/L未満とすることが求められている。

[0005] そこで、超純水製造装置で製造される超純水の溶存酸素濃度を低減するために、紫外線酸化装置後段に、イオン交換装置および膜脱気装置が配置されている超純水製造装置が提案されている(特許文献1)。

[0006] 超純水製造装置に設けられた紫外線酸化装置は、紫外線を照射して、一次純水に含まれる微量の有機物を酸化分解する。有機物の酸化分解により生じた二酸化炭

るイオン交換装置からの溶出物質を低減し、長期間、高水質の超純水を連続して製造できる超純水製造装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明の超純水製造装置は、少なくとも紫外線酸化装置を備え、一次純水を被処理液として処理して超純水を製造する超純水製造装置において、紫外線酸化装置後段に、担体に触媒が担持された触媒担体と、アニオン交換樹脂とを有する触媒混合塔が配置されていることを特徴とする。
- [0014] 本発明に係る紫外線酸化装置と触媒混合塔とは、一次純水を被処理液として導入して超純水を製造する超純水製造装置の二次純水システムを構成する。一次純水は、前処理装置により、懸濁物質などを除去した濾過水を、さらに一次純水システムにより処理して得られるもので、比抵抗 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上で、水以外の不純物が少ない液体である。
- [0015] 紫外線酸化装置は、紫外線ランプを備え、この一次純水に僅かに含まれる有機物を分解する装置である。紫外線酸化装置に設けられる紫外線ランプとしては、 $254\text{nm}$ 付近または $185\text{nm}$ 付近の波長の紫外線を照射できるランプを用い、例えば低圧水銀ランプなどを使用する。 $185\text{nm}$ 付近の波長の紫外線は、 $254\text{nm}$ 付近の波長の紫外線に比べ、有機物分解能力が高く、好ましい。紫外線酸化装置の構造は、滞留型、または流通型など任意の構造を採用できる。
- [0016] 触媒混合塔は、触媒が担体に担持されてなる触媒担体と、アニオン交換樹脂とを同一塔内に保持する。紫外線酸化装置後段に、触媒のみを保持する触媒塔とアニオン交換樹脂のみを保持するアニオン交換塔とをこの順に配置することも考えられるが、二次純水システムを簡素化するため、アニオン交換樹脂と触媒担体とは同一塔内に保持することが好ましい。また、触媒混合塔は、触媒担体とアニオン交換樹脂以外に、例えばカチオン交換樹脂などを含んでもよい。
- [0017] 触媒混合塔内において、アニオン交換樹脂と触媒担体とは分離されて保持されてもよく、混合された状態で保持されてもよい。触媒混合塔を、アニオン交換樹脂と触媒担体とを分離した状態で保持する、いわゆる複層式のものとする場合、被処理液の流入側に触媒担体層を配置し、流出側にアニオン交換樹脂層を配置することが好

- [0025] 膜脱気装置としては、脱気膜を介して、被処理液が導入される空間（以下、「液体室」という）と、被処理液中の気体が移行される空間（以下、「吸気室」という）とが形成されたものが用いられる。吸気室は真空ポンプなどによって減圧されており、液体室に導入した被処理液に含まれる気体を、脱気膜を介して吸気室側に移行させ、被処理液中の気体を除去する。
- [0026] 膜脱気装置に備えられる脱気膜としては、酸素、窒素、および二酸化炭素などの気体を透過させる一方、液体を透過させない膜であれば特に制限なく使用できる。脱気膜の具体例としては、シリコンゴム系、テトラフルオロエチレン系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、およびポリウレタン系などの疎水性の高分子膜がある。脱気膜の形状としては、中空糸膜状、平膜状などがある。
- [0027] 膜脱気装置後段に設ける脱塩装置は、電気式脱塩装置、またはイオン交換樹脂塔などの任意のものを使用できる。イオン交換樹脂塔は、アニオン交換樹脂の単床層とカチオン交換樹脂の単床層とを同一の塔内に備えた複層式のものを使用してもよく、あるいはアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とを混合した混合床を備えた混床式のものを使用してもよい。また、アニオン交換樹脂の単床のアニオン交換塔とカチオン交換樹脂の単床のカチオン交換塔とを直列に接続して脱塩装置を構成してもよい。
- [0028] 上記の脱塩装置の中で、強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを混合した混合床を備えた非再生型イオン交換樹脂塔は、イオン除去能力が高く、脱塩装置から溶出する物質が少なく、特に好ましい。

### 発明の効果

- [0029] 本発明では、紫外線酸化装置で有機物を分解し、被処理液である一次純水に含まれる有機物を除去する。有機物の酸化分解により生じた二酸化炭素などの分解生成物は、有機物酸化装置後段に配置された触媒混合塔で、塔内に保持されたアニオン交換樹脂により吸着され、除去される。このため、本発明に係る超純水製造装置は、陰イオン成分による負荷が高い場合でも、高水質の超純水を製造できる。
- [0030] 紫外線酸化装置から排出される液体（以下、「酸化処理水」という）には、過酸化水素やオゾンなどが含まれる。酸化処理水に含まれる過酸化水素などは、アニオン交

5 膜脱気装置

6 脱塩装置

7 膜濾過装置

### 発明を実施するための形態

[0036] 次に、図面を用いて本発明について詳細に説明する。

[0037] 図1は、本発明の第1実施形態に係る超純水製造装置1の模式図である。超純水製造装置1は、貯留タンク2、紫外線酸化装置3、触媒混合塔4、膜脱気装置5、脱塩装置6、および限外濾過膜を備えた膜濾過装置7を備えている。貯留タンク2内には、図示しない前処理システム、および一次純水システムにより処理された一次純水が貯留されている。

[0038] 前処理システムは、凝集沈殿装置や濾過装置などを備え、工業用水などの原水に含まれる懸濁物質や有機物の一部を除去する。一次純水システムは、前処理システムから供給される液体（濾過水）中の不純物を除去して、比抵抗 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、溶存酸素濃度 $0\sim 1000\mu\text{g/L}$ 、有機物濃度 $0\sim 20\mu\text{g/L}$ 、金属濃度が $0\sim 1\mu\text{g/L}$ 程度の一次純水を製造するシステムである。一次純水システムは、例えば、脱塩装置、逆浸透膜濾過装置、および脱気装置などで構成される。

[0039] 紫外線酸化装置3、触媒混合塔4、膜脱気装置5、脱塩装置6、および膜濾過装置7は、一次純水を被処理液とし、一次純水に含まれる微量の不純物を除去して超純水を製造し、二次純水システム、またはサブシステムとも称される。

[0040] 本実施形態では、紫外線酸化装置3は、185nm付近および254nm付近の波長の紫外線を照射する低圧水銀ランプ（140W、10本）を備えている。

[0041] 触媒混合塔4は、強塩基性アニオン交換樹脂と、アニオン交換樹脂を担体としてパラジウムを担持させた触媒担体である触媒樹脂とが混合された触媒混合床を備えている。触媒樹脂は、アニオン交換樹脂に塩化パラジウムの酸性溶液を接触させることにより調整したものである。触媒混合床は、この触媒樹脂を、強塩基性アニオン交換樹脂に対して、5～10重量%となるように混合して構成している。

[0042] 膜脱気装置5は、ポリプロピレン系の高分子膜を中空糸状に形成された気体分離膜を備え、この気体分離膜を介して、液体室と吸気室とが対向するように設けられて

WO 2005/095280

0

PCT/JP2005/006028

では、この脱塩装置6は非再生型のイオン交換樹脂塔であり、イオン交換樹脂の吸着量が飽和点に達した場合は、イオン交換樹脂を取替える。

[0049] 本発明では、紫外線酸化装置3とこの脱塩装置6との間に、触媒担体とアニオン交換樹脂とを含む触媒混合塔が設けられていることから、脱塩装置6の負荷は低い。このため、脱塩装置6を小型化することができる、あるいは、脱塩装置6に充填されたイオン交換樹脂の交換頻度を少なくして3年以上の長期連続運転ができる。

[0050] 脱塩装置6で処理された液体(以下、「脱塩処理水」という)は、膜分離装置7に供給され、脱塩装置6で除去されなかった金属微粒子などの不溶性成分が除去される。膜分離装置7から排出される液体は、不純物濃度が極めて低い超純水である。このように、本発明の超純水製造装置1によれば、比抵抗18~18.25M $\Omega$ ・cm程度で、有機物濃度(TOC)1 $\mu$ g/L未満、溶存酸素濃度5 $\mu$ g/L未満、金属濃度1ng/L未満の超純水を得ることができる。

[0051] 膜濾過装置7から排出された超純水は、配管を通じて、半導体製品洗浄装置(図示せず)などが設けられたユースポイント8へ供給される。また、図に示すように、ユースポイント8で使用されなかった超純水は、配管を通じて貯留タンク2へ循環させる。これにより、超純水製造装置1を常時稼働させ、配管などで超純水が滞留し、バクテリアが繁殖することや、装置構成部材から金属などの物質が溶出することによる水質低下を防止する。

## 実施例

### [0052] [実施例1]

図1に示した超純水製造装置1を用い、原水を前処理装置および一次純水システムで処理して得られた一次純水を被処理液として処理し、超純水を製造した。前処理装置としては、凝集沈殿装置および砂濾過装置を備えたものを用いた。また、一次純水システムとしては、2床3塔式イオン交換樹脂塔、逆浸透膜装置、および真空脱気装置を備えたものを用いた。

[0053] 原水の水質は、電気伝導度20mS/m、TOC濃度700~1200 $\mu$ g/L、溶存酸素濃度0~8mg/L、金属濃度0~20mg/L、一次純水の水質は、比抵抗17.8M $\Omega$ ・cm、TOC濃度1~5 $\mu$ g/L、溶存酸素濃度10~50 $\mu$ g/L、金属濃度10~10

WO 2005/095280

11

PCT/JP2005/006028

[0060] [表2]

	一次 純水	UV出口	ADI出口 DI1出口	MD出口	DI2出口	UF出口
実施例	1.0	1.0	1.2	<1	<1	<1
比較例1	1.0	1.0	1.5	<1	—	<1
比較例2	1.0	1.0	1.5	<1	2	2

[0061] 表3に、実施例および比較例の各装置出口で採取した液体中のTOC濃度を示す

[0062] [表3]

	一次純 水	UV出口	ADI出口 DI1出口	MD出口	DI2出口	UF出口
実施例	3.0	2.0	<1	<1	<1	<1
比較例1	3.0	2.0	<1	1.5	—	1.5
比較例2	3.0	2.0	<1	1.5	<1	<1

[0063] 表4に、実施例および比較例の各装置出口で採取した液体中の金属(Fe)濃度を示す。表4については、数値の単位はng/Lである。

[0064] [表4]

	一次 純水	UV出口	ADI出口 DI1出口	MD出口	DI2出口	UF出口
実施例	3	4	4	4	<1	<1
比較例1	3	4	<1	2	—	2
比較例2	3	4	<1	2	<1	<1

[0065] 表1～4に示す通り、比較例においては、限外濾過膜出口水(超純水)の溶存酸素濃度、TOC濃度、または金属濃度のいずれかが高くなったのに対し、実施例では、過酸化水素水濃度、溶存酸素濃度、およびTOC濃度はいずれも1 $\mu$ g/L未満であり、金属濃度も1ng/L未満で、高水質の超純水を製造することができた。

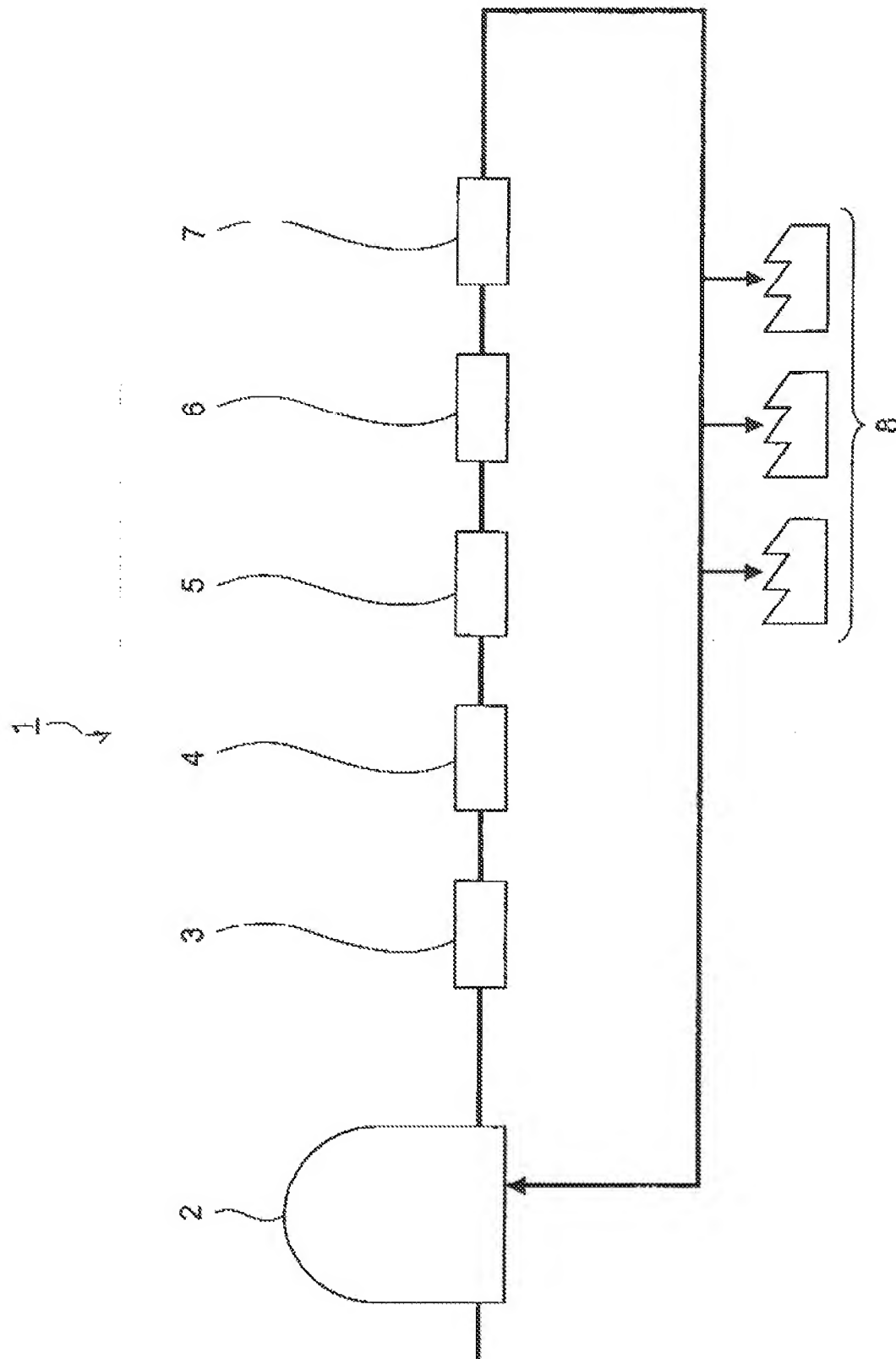
[0066] [実施例2]

実施例2として実施例1と同様に図1に示す超純水製造装置1を用い、触媒混合塔4に通液される被処理液の通液速度を変えて試験を行なった。具体的には、触媒混

### 請求の範囲

- [1] 紫外線酸化装置を備え、一次純水を被処理液として導入して超純水を製造する超純水製造装置であって、  
前記紫外線酸化装置後段に、担体に触媒が担持された触媒担体と、アニオン交換樹脂と、を有する触媒混合塔が配置されていることを特徴とする超純水製造装置。
- [2] 前記触媒混合塔後段に、膜脱気装置、および、脱塩装置がさらに配置されていることを特徴とする請求項1記載の超純水製造装置。
- [3] 前記脱塩装置は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とが混合された混合床を備えるイオン交換樹脂塔であることを特徴とする請求項2記載の超純水製造装置。

[図1]





[図2]

